

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-050812

(43)Date of publication of application : 18.02.1997

(51)Int.Cl.

H01M 4/86

H01M 4/88

H01M 8/02

H01M 8/12

(21)Application number : 07-219445

(71)Applicant : NIPPON TELEGR & TELEPH CORP
<NTT>

(22)Date of filing : 07.08.1995

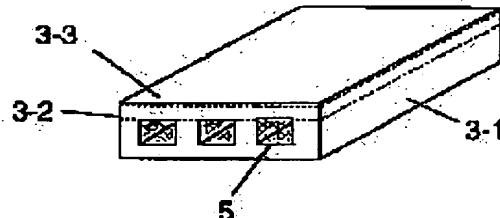
(72)Inventor : KANEKAWA HIMEKO
MATSUSHIMA TOSHIO
IKEDA DAISUKE

(54) ELECTRODE SUBSTRATE FOR SOLID ELECTROLYTIC FUEL CELL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrode substrate which has excellent gas permeative property and at the same time high mechanical strength and conductivity and moreover a large number of three-phase interfaces where battery reactions occur and is useful for a solid electrolytic fuel cell.

SOLUTION: An electrode substrate is one to be used for a solid electrolytic fuel cell and the electrode substrate having different diameter of pores and porosity in the thickness direction is installed in a solid electrolytic fuel cell. A ceramic sheet of a powder of electrode raw materials for a solid electrolytic fuel cell, a ceramic sheet produced by adding a foaming agent with 20 μ m average particle size to the powder of electrode raw materials, and a ceramic sheet produced by adding a foaming agent with 5 μ m average particle size to the powder of electrode raw materials are layered, press-bonded, and fired. An electrode substrate having a three-layer structure and an electrode substrate having a fourth layer formed, if necessary, between the first layer and the second layer are practical examples of the electrode substrate of the solid electrolytic fuel cell.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 19.06.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-50812

(43) 公開日 平成9年(1997)2月18日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所	
H O 1 M	4/86		H O 1 M	4/86	U
	4/88			4/88	T
	8/02			8/02	E
	8/12			8/12	

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平7-219445	(71) 出願人	000004226 日本電信電話株式会社 東京都新宿区西新宿三丁目19番2号
(22) 出願日	平成7年(1995)8月7日	(72) 発明者	金川 姫子 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	松島 敏雄 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(72) 発明者	池田 大助 東京都千代田区内幸町1丁目1番6号 日 本電信電話株式会社内
		(74) 代理人	弁理士 中本 宏 (外2名)

(54) 【発明の名称】 固体電解質型燃料電池の電極基板及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ガス透過性と共に機械的強度及び導電性が優れ、しかも電池反応に関与する三相界面を多く有する固体電解質型燃料電池に使用される電極基板を提供する。

【解決手段】 固体電解質型燃料電池に用いる電極基板であって、基板の厚み方向で気孔径及び気孔率が異なる固体電解質型燃料電池の電極基板。固体電解質型燃料電池の電極材料粉末のセラミックスシートと、前記電極材料粉末に平均粒径20 μ mの多孔化剤を添加したセラミックスシート、及び前記電極材料粉末に平均粒径5 μ mの多孔化剤を添加したセラミックスシートを、積層し、圧着し、焼結する、前記電極基板の製造方法。具体例としては、三層構造のもの、又は必要により第四の層を第一の層と第二の層の間に配置した固体電解質型燃料電池の電極基板がある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 固体電解質型燃料電池に用いる電極基板であって、基板の厚み方向で気孔径及び気孔率が異なることを特徴とする固体電解質型燃料電池の電極基板。

【請求項2】 固体電解質型燃料電池の電極基板は、内部に多数のガス流路を有する中空平板状であり、厚み方向で気孔率が異なった構造を有し、第一の層は気孔率10%以下の緻密質層、第二の層は気孔率35~45%で気孔径10~20 μ mの多孔質層、及び第三の層は気孔率25~35%で気孔径2~5 μ mの多孔質層であり、第一の層に第二の層を重ね、更に第二の層に第三の層を重ねて構成され、必要により気孔率20~30%の第四の層を第一の層と第二の層の間に配置することを特徴とする固体電解質型燃料電池の電極基板。

【請求項3】 固体電解質型燃料電池の電極材料粉末のセラミックスシートと、前記電極材料粉末に平均粒径20 μ mの多孔化剤を添加したセラミックスシート、及び前記電極材料粉末に平均粒径5 μ mの多孔化剤を添加したセラミックスシートを、積層し、圧着し、焼結することを特徴とする固体電解質型燃料電池の電極基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、固体電解質型燃料電池に使用される電極材料からなる、内部にガス流路を有する中空平板状電極基板及びその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 燃料電池発電は高効率で環境への影響が小さいため、次世代の発電方式として実用に向けて様々な検討が行われている。その中でも固体電解質型燃料電池は動作温度が1000℃もの高温であるため、特に発電効率が高く、また、セルの構成材料がすべて固体で形状の自由度が大きいことから様々な構造のセルが提案されている。燃料電池の基本構成は、イオン導電性の固体電解質を2つの電極で挟み込んだもので、両電極にそれぞれ空気（酸素）、燃料（水素）ガスを供給して発電を行う。実際の使用においては、十分な出力を得るため単セルをいくつか積層し、スタック化して用いるが、このときガスがリークすると双方のガスが直接反応し、発電効率が低下するため、セルには気密性が要求される。また、単セルが脆弱だとスタック化の際に外部から加わる応力により破損するため、セル自体にはある程度の強度が必要となる。そこで、このような要求項目を満足する構造として、図3に示すような内部に複数のガス流路を有する中空平板状電極基板上にセルを形成する方式が提案されている（特開平5-36417号）。図3において、1は電解質、2は燃料極、3は空気極、4はインターコネクタ、5はガス流路、6は緻密膜を示している。この方式ではどちらか一方のガスは基板内部のガス流路内を通じるためセルの両端部のみのガスシールにより気

密性を保つことができる。また、中空平板状電極基板により単セルの強度が確保されるため、基板上に形成される電解質の薄膜化が可能となり、内部抵抗の低減による発電特性の向上が期待される。この方式で用いられる中空基板は、燃料極又は空気極から構成されるが、現在両電極材料には電解質材料であるイットリア安定化ジルコニアとの反応性や熱膨張率の相性から、各々Ni-ジルコニアサーメットとLa_(1-x)Sr_xMnO₃系材料

(x=0.05~0.5)が最も一般的に用いられている。先に述べたように電池の発電はこれらの電極にそれぞれの反応ガスを供給して行う。そのため、両電極にはこれらの反応ガスを電池反応の場である電極・電解質界面まで透過するのに十分な多孔性が必要である。ガス透過性の向上のためには電極基板の気孔率とその気孔径を大きくすることが考えられる。しかし、基板の気孔率を増すと、基板強度が低下すると共に、電極断面積の減少により内部抵抗の増加を招く恐れがある。また、気孔径を大きくすると電極・電解質・反応ガスの三相界面が減少し、電池反応に関与する有効電極面積が小さくなるため電池の出力が低下してしまう。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の課題は、ガス透過性と共に機械的強度及び導電性が優れ、しかも電池反応に関与する三相界面を多く有する電極基板を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明を概説すれば、本発明による固体電解質型燃料電池の電極基板は、基板の厚み方向で気孔径及び気孔率が異なることを特徴とする。また、本発明による固体電解質型燃料電池の電極基板は、内部で多数のガス流路を有する中空平板状であり、厚み方向で気孔率が異なった構造を有し、第一の層は気孔率10%以下の緻密質層、第二の層は気孔率35~45%で気孔径10~20 μ mの多孔質層、及び第三の層は気孔率25~35%で気孔径2~5 μ mの多孔質層であり、第一の層に第二の層を重ね、更に第二の層に第三の層を重ねて構成され、必要により気孔率20~30%の第四の層を第一の層と第二の層の間に配置することを特徴とする。更に本発明による固体電解質型燃料電池の電極基板の製造方法は、電極材料粉末のセラミックスシートと、前記電極材料粉末に平均粒径20 μ mの多孔化剤を添加したセラミックスシート、及び前記電極材料粉末に平均粒径5 μ mの多孔化剤を添加したセラミックスシートを、積層し、圧着し、焼結することを特徴とする。

【0005】

【発明の実施の形態】 以下に本発明について、より詳細に説明する。図1に本発明により作製した、中空平板状空気極電極基板の構造の一例を斜視図として示す。図1において、3-1は緻密質空気極層、3-2は気孔径の

大きな多孔性空気極層、3-3は気孔径の小さな多孔性空気極層、5はガス流路である。また、図2には図1の基板の多孔性電極部分(3-2及び3-3)の模式図を示すが、本発明において多孔質電極部は、図2に示すように気孔径の大きな電極層上に、気孔径の小さな薄層電極を形成することにより、電極内のガス拡散性の向上と三相界面の確保を図っている。なお、図2において符号7は細孔である。すなわち、本発明による固体電解質型燃料電池の電極基板は、電極材料からなる気孔率の異なるセラミックスシートの積層により構成されるもので、セラミックスシートの多孔化は、シートの焼結の際に完全に燃焼し、あとに気孔を形成するような多孔化剤を添加することで行った。また、このようなセラミックスシートの気孔率、気孔径は多孔化剤の添加量と粒径により制御が可能である。なお、ここでは空気極材料からなる電極基板について示したが、本発明は燃料極についても同様に適用することができる。

【0006】後記実施例に示すように、本発明の1例では空気極からなる中空平板状電極基板を、気孔率の異なる3種のセラミックスシートの積層・焼結により作製している。この結果、基板自体の強度・導電性を確保し、これと共に電極/電解質界面への十分なガス拡散が行われるような気孔率と、電極反応の場である三相界面長の増加が図られ、SOFCセルの形成に適した、高強度で高活性な電極基板を得ることができる。

【0007】また、本発明は気孔率の異なる電極シートの積層により基板を成形する方法であるため、シートの積層数を変えることによりそれぞれの層の比率や、基板の厚みを自由にすることができる。例えば、図4は、3-1と3-2電極の板状積層体で各々の層が1:1である短冊状積層体を挟み込むことにより得られる中空平板状基板の断面図であるが、この場合、ガス流路の側面部分の半分が多孔性電極層となるため、発電時の反応面へのガス供給がスムーズになる。また、図5は3-2の板状積層体の厚みを薄くし、その分3-1の層を厚くした基板の断面図であり、3-2の厚みが減少した結果、ガス流路が反応面に近づくためガス拡散抵抗が減少し、しかも強度の大きな3-1の緻密質電極層が厚くなることで、電極基板自体の強度が向上する。

【0008】なお、実施例では気孔率の異なる電極の三層構造からなる基板について示したが、本発明は三層構造にのみ限定されるものではない。図1の実施例において、ガス拡散をよりスムーズにするためには、3-2層に多孔化剤を多量に添加し気孔率を増すことが考えられる。しかし、3-2層に加える多孔化剤の量が多量になるほど、焼結の際の3-1層との収縮率差が大きくなり、両層の界面での応力が大きくなってしまう。このような応力は、基板の歪みや割れの原因となるため、極力抑制することが望ましい。図6は緻密質電極層3-1と多孔性電極層3-2の板状積層体間に両者の中間の気孔

率(20~30%)を有する第四層:3-4の短冊状積層体を挟み込んで中空基板を作製した例である。このように3-1層、3-2層の間に中間層を設けることで、焼結の際の両者の収縮率差は緩和され、基板の反りや割れを防ぐことができる。また、図7は3-1と3-4層の厚みが1:1である短冊状積層体を3-1、3-2層の板状積層体で挟み込んで作製した基板の断面図であるが、その結果、緻密質電極層3-1の厚みの増加により内部抵抗の減少と基板強度の向上を図ることができる。

【0009】

【実施例】以下に本発明の具体的実施例について詳細に述べるが、本発明は以下の具体的実施例にのみ限定されるものではない。

【0010】実施例1

本実施例では空気極材料として $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ 粉末を用い、これにバインダーとしてポリビニルブチラール、分散媒としてイソプロピルアルコール:トルエン=7:23の混合溶媒を加えてボールミルで混合してスラリーとした。このスラリーを脱泡して粘度を調整したのち、ドクターブレード法により厚さ100 μm のシート状に成形した。このシートをシート1とする。また、多孔質空気極の作製では、上記のスラリー調製の際に多孔化剤として真球状ポリエチレンを加えたものを同様にシート状成形体とした。ここで用いた多孔化剤の粒子径は、気孔径の大きな多孔質空気極では20 μm 、気孔径の小さな多孔質空気極では5 μm のものであり、シートの厚みはそれぞれ、100 μm 、15 μm とした。これらの多孔性空気極シートを以後、シート2、シート3とする。これらのシートを用いて電極基板を作製するに先立ち、上記シート1~3についてそれぞれ、積層・熱圧着し、棒状に切り出したものを360℃で脱脂したのち1450℃で2時間焼結したものの気孔率を測定した。その結果、シート1~3よりなる焼結体の気孔率はそれぞれ、7%、38%、30%であった。ここでは多孔化剤として真球状ポリエチレンを用いているが、本発明はこれに限定されず、セラミックスシートの焼結の際に燃焼し、焼結体中に気孔を形成するような材料であれば多孔化剤として用いることができる。図1の実施例では上記空気極シート1~3を使用し、厚み方向で気孔率の異なる、3層構造の中空平板状電極基板を作製した。具体的には、シート1を厚さ2mmとなるように積層・熱圧着し、これを10×5cmに切り出した板状積層体1枚と、10×0.2cmに切り出した短冊状積層体10枚を作製した。この短冊状積層体を板状積層体上に等間隔で配置したのち、シート1の板状積層体と同様の方法で同サイズに作製したシート2の板状積層体と10×5cmのシート3の単一シートをその上に順次重ね合せ、これらをホットプレスにより接着し、中空平板状成形体とした。このようにして得られた成形体を360℃で脱脂したのち、1450℃で2時間焼結し、厚み方向

で気孔率の異なる3層構造の中空平板状電極基板を得た。なお、この基板の大きさは $8 \times 4 \text{ cm}$ で厚さは 0.5 cm である。

【0011】次に、上で作製した電極基板について、厚み方向での抵抗、曲げ強度、三相界面長を測定した。なお、ここでは比較のため、図1に示す本発明の実施例と同一構造の電極基板をシート2だけを使用して作製し、比較例とした。電極基板の厚み方向における比抵抗は、基板の上下に端子を設け、 1000°C で測定したI-V特性より求めた。また、曲げ強度は、JIS R 16 10【0012】01による三点曲げ強度試験によって求めた。また、三*

表1 各電極基板の物性値の比較

	1000℃における比抵抗 (Ωcm)	三点曲げ強度 (kg/mm^2)	三相界面長 (m/cm^2)
比較例	0.0145 (1)*	3.28 (1)	14.5 (1)
実施例	0.0084 (0.58)	5.01 (1.53)	38.0 (2.6)

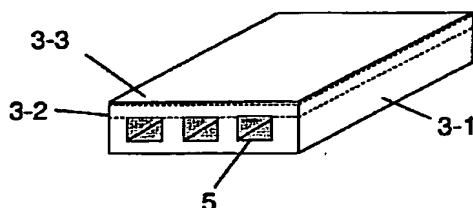
*：比較例を1としたときの相対値

【0013】

【発明の効果】以上の説明のように、本発明は固体電解質型燃料電池に使用される電極基板を作製する際に、気孔率の異なるセラミックスシートの積層・焼結により、強度及び導電率が高く、しかも反応界面への十分なガス透過性と多くの三相界面を有する電極基板を作製するものである。従来、電極基板の性能の改善においては、導電率と強度の向上と気孔率、三相界面の増加は相反するものであり、これらすべてを満足する電極基板を作製することはできなかった。本発明では、好ましくは、気孔率10%以下の緻密質層、気孔率35~45%で気孔径 $10 \sim 20 \mu\text{m}$ のガス拡散層、並びに、気孔率25~33%で気孔径 $2 \sim 5 \mu\text{m}$ の薄層を積層・焼結することにより、導電性・強度に優れ、その上反応界面に十分にガスを供給するような気孔率と多くの三相界面を有する電極基板を提供するものである。これにより、電極基板の強度の増加と共に、発電時における基板内部及び電極反応界面部分における電圧降下の抑制が可能となり、その結果、セルの出力が向上する。

【図面の簡単な説明】

【図1】



* 相界面長は比較例と実施例の電極基板について電解質を形成する表面のSEM観察を行い、気孔の外周の和から求めた。これらの測定結果を表1に示した。この結果、基板の抵抗は42%も低減し、強度は53%も向上させることができた。一方、電極反応は、電極・電解質・反応ガスの三相界面において進行するため、三相界面の数と長さは重要であるが、本発明では図1のように電解質との界面に微細な気孔を有する薄層を設けることで界面長を比較例の2.6倍とすることができた。

【表1】

※【図1】本発明の気孔率の異なる複数の電極層からなる中空平板状電極基板の斜視図である。

【図2】図1の電極基板の多孔性電極部分の模式図である。

【図3】内部にガス流路を有する電極基板を用いた燃料電池の斜視図である。

【図4】三層構造において、3-1、3-2層の厚みが等しい電極基板の断面図である。

30 【図5】三層構造において、3-1、3-2層の厚みの比率を変えた電極基板の断面図である。

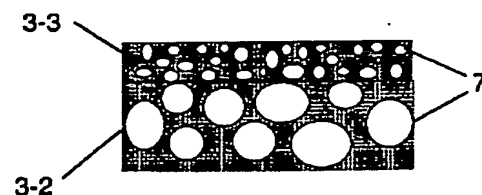
【図6】図1の3-1、3-2層間に中間層3-4を設けた四層構造電極基板の断面図である。

【図7】図6の3-1、3-4層の厚みの比率を変えた四層構造電極基板の断面図である。

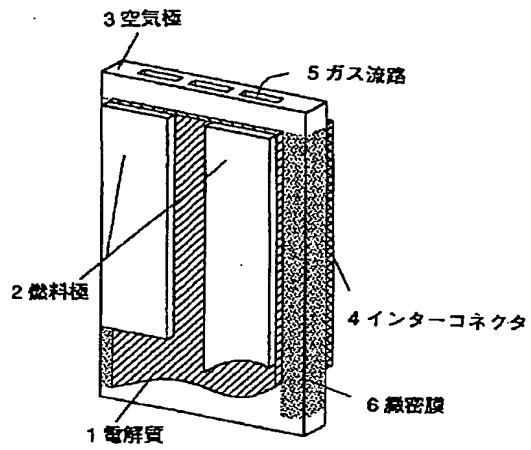
【符号の説明】

1：電解質、2：燃料極、3：空気極、4：インターコネクタ、5：ガス流路、6：緻密膜、7：細孔、3-1：緻密質空気極層、3-2：気孔径の大きな多孔性空気極層、3-3：気孔径の小さな多孔性空気極層、3-4：3-1、3-2の中間の気孔率を有する空気極層

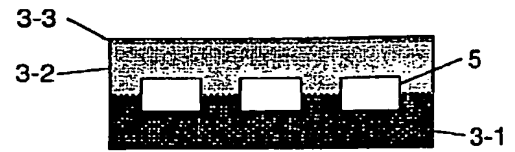
【図2】



【図3】



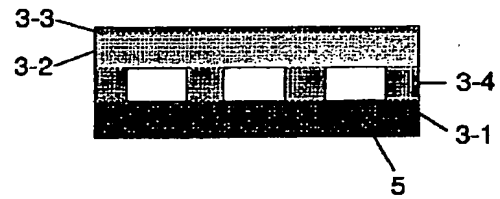
【図4】



【図5】



【図6】



【図7】

